



Pengaruh Enkapsulasi Logam Cr dan Zn terhadap *Band Gap* BNNT *Armchair* dengan Metode DFT

Afi Fitriyaningsih , Kasmui, dan Harjono

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima September 2018

Disetujui Oktober 2018

Dipublikasikan November 2018

Keywords:

band gap

DFT

BNNT *armchair*

Abstrak

Tujuan utama dari penelitian ini adalah untuk menurunkan *band gap* BNNT *armchair* sehingga diperoleh BNNT yang bersifat semikonduktor. BNNT memiliki *band gap* seragam yang tidak bergantung pada diameter tabung dan penggulangan. Penurunan *band gap* dalam penelitian ini dilakukan enkapsulasi logam Cr dan logam Zn kedalam BNNT *armchair*. Pemodelan struktur BNNT menggunakan *software* Accelerys Material Studio[®] 4.4. struktur BNNT *armchair* yang digunakan yaitu BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5) dengan 3 repetisi cincin BN. Proses optimasi geometri menggunakan metode perhitungan DFT/B3LYP dengan *basis set* 6-31G menggunakan paket Gaussian[®] 09W dan hasilnya dianalisis menggunakan GaussSum 3.0. Perhitungan *band gap* menggunakan *basis set* 6-31G menghasilkan HOMO dan LUMO yang digunakan untuk mengetahui *band gap* dari BNNT *armchair*. *Band gap* didapat dari selisih HOMO-LUMO. Hasil *band gap* pada BNNT_(4,4), BNNT_(4,4)-Cr, dan BNNT_(4,4)-Zn berturut-turut adalah sebesar 6,07; 2,29; dan 1,88 eV. Hasil perhitungan pada BNNT_(5,5), BNNT_(5,5)-Cr, dan BNNT_(5,5)-Zn berturut-turut adalah 6,10; 2,89; dan 1,89 eV. Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa enkapsulasi logam Cr dan Zn dapat menurunkan *band gap* dari BNNT *armchair*.

Abstract

The main purpose of this research is to reduce band gap BNNT armchair to obtain BNNT which is semiconductor. BNNT has a uniform band gap that is independent of tube diameter and winding. In this study, to decrease the band gap, encapsulated metal Cr and Zn metal into BNNT armchair. Modeling of BNNT structure using Accelerys Material Studio[®] 4.4 software. BNNT armchair structure used is BNNT_(4,4) and BNNT_(5,5) with 3 reps of BN ring. The geometry optimization process uses the DFT/B3LYP calculation method with base set 6-31G using the Gaussian[®] 09W package and the results are analyzed using GaussSum 3.0. Band gap calculation using base set 6-31G produces HOMO and LUMO which is used to know band gap of BNNT armchair. Band gap obtained from the difference HOMO-LUMO. The band gap results in BNNT_(4,4), BNNT_(4,4)-Cr, and BNNT_(4,4)-Zn are 6.07, 2.29, and 1.88 eV. The results of calculations on BNNT_(5,5), BNNT_(5,5)-Cr, and BNNT_(5,5)-Zn are 6.10, 2.89, and 1.89 eV. From the results of this study can be concluded that the encapsulation of Cr and Zn metal can reduce band gap from BNNT armchair.

Pendahuluan

Perkembangan teknologi yang sangat pesat khususnya dalam bidang elektronika membuat para ilmuwan melirik teknologi nano dan diyakini mampu mengubah paradigma mengenai teknologi sekarang ini. Teknologi nano berhubungan dengan berbagai macam struktur dari suatu bahan dengan dimensi dalam orde satu per-semilyar meter. Definisi karakteristiknya yaitu fitur dengan ukuran sangat kecil dalam kisaran 1-100 nanometer (Hect, 2005). Hampir semua peralatan elektronik yang kita pakai saat ini merupakan hasil teknologi dari semikonduktor. Sebagai blok bangunan yang menarik untuk bahan fungsional canggih sel surya.

Salah satu cara untuk mencapai hal tersebut adalah melalui penerapan teknologi nano pada fabrikasi peralatan elektronik pada panel surya. Nanomaterial yang telah banyak diteliti antara lain *Carbon Nitride Nanotube* (CNT) dan *Silikon Nanotube* (SiNT). CNT merupakan material nano yang cocok untuk kebutuhan semikonduktor bidang elektronik. Para ilmuwan tertarik pada CNT karena ber dinding tunggal sehingga bersifat metal ataupun semikonduktor tergantung arah penggulungannya. Tetapi CNT memiliki kelemahan pada stabilitas termalnya, karena CNT hanya mampu bertahan pada temperatur 400°C (Patel *et al.*, 2012). Menurut Huang *et al.* (2002) sejauh ini, pemurnian atau sintesis terkontrol CNT dengan penggulangan tertentu belum bisa tercapai. Padahal untuk penggunaan di bidang elektronik sangat diperlukan keseragaman celah pita pada bahan yang digunakan.

Boron *Nitride Nanotube* (BNNT) merupakan salah satu material nano yang mempunyai sifat unik dan memiliki sifat yang luar biasa. BNNT merupakan analog struktur dari CNT. BNNT diprediksikan pertama kali pada tahun 1994 dan disintesis pada tahun berikutnya (Wang, 2009). Secara struktural, BNNT memiliki struktur yang mirip dengan CNT, dimana atom karbon secara bergantian diganti dengan atom nitrogen dan boron. Namun, sifat BNNT sangat berbeda dari CNT. BNNT adalah semikonduktor bercelah pita lebar yaitu ~5,5 eV, tahan terhadap oksidasi, stabil hingga 700°C di udara. Sifat-sifat yang dimiliki ini menjadikan BNNT kandidat menarik untuk nanoelektronik sebagai pengganti CNT. BNNT merupakan *nanotube* semikonduktor yang memiliki keseragaman celah pita tanpa dipengaruhi oleh pola penggulungannya, sehingga hasil yang didapatkan pada semikonduktor tidak akan tercampur antara semikonduktor dengan metal seperti CNT. Untuk aplikasi bidang elektronik, sangatlah perlu mengubah struktur pita dari BNNT untuk memperoleh sifat metal atau semikonduktor dari ~5,5 eV menjadi 1~1,8 eV (Cohen, 2010).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh (Andriana, 2012), BNNT_(4,4) yang mengenkapsulasi logam Ga mengalami penurunan *band gap* menjadi 2,25 eV dan BNNT_(4,4) yang mengenkapsulasi logam As mengalami penurunan *band gap* menjadi 2,55 eV. Hal ini dipengaruhi adanya nilai resistivitas logam yang lebih rendah dari nilai resistivitas *nanotube* yang berkisar 10⁸ Ω.cm.

Dalam penelitian ini, BNNT *armchair* yang memiliki *band gap* lebar akan mengenkapsulasi logam Cr dan Zn dengan metode perhitungan DFT/B3LYP dengan *basis set* 6-31G. DFT merupakan suatu metode perhitungan yang mengarah pada perhitungan struktur elektron, sehingga bisa digunakan untuk pengukuran *band gap* karena menghasilkan HOMO-LUMO (Rachmachandran *et al.*, 2008). Tujuan dari pengenkapsulasian logam kedalam BNNT dimaksudkan agar diketahui pengaruhnya terhadap terhadap *band gap* dan kestabilan struktur dari BNNT *armchair*. BNNT *armchair* yang telah mengenkapsulasi logam Cr dan Zn diharapkan dapat mengubah sifat BNNT yang bersifat isolator menjadi semikonduktor, sehingga dapat dijadikan sebagai bahan pengganti untuk pembuatan panel surya yang tahan panas dan konsumsi daya yang semakin kecil.

Metode

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Komputasi FMIPA UNNES. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini berupa *hardware* dan *software*. *Hardware* yang digunakan adalah komputer dengan spesifikasi sebagai berikut: Prosesor tipe *Intel Core i5-6400 CPU @ 2.70 GHz*, *Random Acces Memory* (RAM) 4 GB DDR4, *Hard disk* 1 TB, dan *IntelHD 530 1024 MB*. Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5) yang permodelan strukturnya dibuat secara komputasi. *Software* yang digunakan adalah *Accelerys Material Studio*[®] 4.4, paket *Gaussian*[®] 09W dan *GaussSum* 3.0 dengan sistem operasi *Windows VistaTM Business* 32 bit. Sementara sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5).

Variabel bebas yang diterapkan dalam penelitian ini adalah jenis logam yang dienkapsulasi kedalam struktur BNNT *armchair*, yaitu logam Cr dan Zn. Variabel terikat dalam penelitian ini adalah energi *band gap* dan energi total dari BNNT *armchair* sebelum mengenkapsulasi logam dan setelah mengenkapsulasi logam. Sedangkan variabel terkontrol yang diterapkan dalam penelitian ini adalah jenis dari *basis set* yang digunakan, yaitu *basis set* 6-31G.

Metode perhitungan yang dipakai dalam penelitian ini adalah metode *Density Functional Theory* (DFT) karena metode ini memiliki keakuratan yang tinggi dan cocok untuk pengukuran struktur molekul BNNT yang mempunyai jarak antar atom yang rapat dari pada metode mekanika molekular yang lebih cocok untuk mengukur struktur molekul yang mempunyai jarak antar atom yang jauh (larutan encer). *Basis set* yang dipakai yaitu 6-31G dengan fungsi hybrid B3LYP.

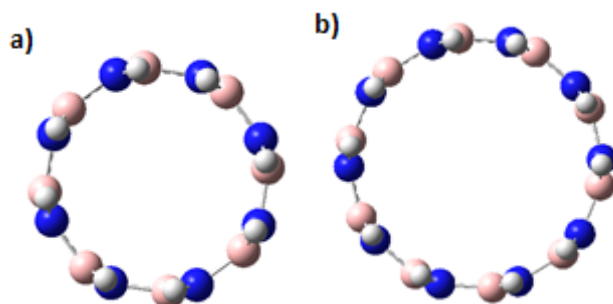
Prosedur dalam penelitian ini adalah dengan membuat pemodelan struktur BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5) menggunakan Accelerys material Studio[®] 4.4, dengan repetisi 3 yang kemudian disimpan dalam bentuk file MDL *molfile* (*.mol). File yang sudah disimpan di konversi menggunakan *software* GaussView 03W menjadi *Gaussian input file* (*.gjf). Pengenkapsulasian logam Cr dan Zn kedalam BNNT *armchair* dilakukan dengan add atom menggunakan *software* Accelerys material Studio[®] 4.4, pilih atom logam (Cr atau Zn) yang akan di enkapsulasi, kemudian disimpan dalam bentuk file MDL *molfile* (*.mol). File yang sudah disimpan di konversi menggunakan *software* GaussView 03W menjadi *Gaussian input file* (*.gjf).

Optimasi struktur BNNT *armchair* dilakukan dengan menjalankan GaussView 03W, kemudian membuka file (*.mol) yang sudah disimpan. Perhitungan menggunakan *software* Gaussian 09W dengan metode DFT/B3LYP *basis set* 6-31G yang *output*-nya disimpan dalam format *Gaussian output file* (*.out), demikian juga dengan optimasi BNNT *armchair* yang mengenkapsulasi logam Cr maupun logam zn.

Perhitungan *band gap* yaitu dengan menjalankan *software* GaussSum 3.0, kemudian membuka file berformat (*.out) dan dianalisis orbitalnya. GaussSum menghasilkan HOMO-LUMO yang digunakan untuk menentukan *band gap* dari BNNT *armchair* dengan mencari selisi antara HOMO dan LUMO. GaussSum juga menghasilkan grafik DOS (*Density of State*) dari *band gap* BNNT. Kemudian untuk data energi total dapat dibaca dari berkas (*.out) melalui notepad.

Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini pemodelan struktur BNNT *armchair* yang digunakan yaitu BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5) yang pemodelan strukturnya dilakukan menggunakan *software* Accelerys Material Studio[®] 4.4. Struktur BNNT_(4,4) sebelum dioptimasi geometri memiliki 3 repetisi cincin BN, panjang 7,38 Å, dan diameter 5,42 Å. BNNT_(4,4) mempunyai 64 atom, yang terdiri dari 24 atom boron, 24 atom nitrogen, dan 16 atom hidrogen. Selanjutnya pada struktur BNNT_(5,5) memiliki 3 repetisi cincin BN, panjang 7,38 Å, dan diameter 6,44 Å. BNNT_(5,5) mempunyai 80 atom, yang terdiri dari 30 atom boron, 30 atom nitrogen, dan 20 atom hidrogen. Kedua BNNT *armchair* tersebut memiliki perbedaan pada diameternya. Struktur BNNT *armchair* yang digunakan dalam penelitian ini diberikan atom-atom hidrogen pada kedua ujungnya. Menurut Baei *et al.* (2011), karena tidak adanya batas berkala dalam perhitungan molecular, sehingga diperlukan adanya penjenjuran dari ikatan B maupun N yang menjuntai pada ujung *nanotube* yang dibuat, penjenjuran dilakukan dengan menambahkan atom-atom hidrogen pada ujung *nanotube*. Pemodelan struktur BNNT *armchair* disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Struktur BNNT *armchair*, a) BNNT_(4,4), b) BNNT_(5,5)

Struktur hasil optimasi tidak memiliki perbedaan signifikan dari struktur sebelum optimasi. BNNT *armchair* hanya mengalami perubahan sedikit yaitu menjadi lebih rapat strukturnya. Hal ini dikarenakan kecenderungan metode DFT yang dapat menurunkan *band gap*. Pada BNNT *armchair* yang mengenkapsulasi logam, terlihat logam Cr maupun logam Zn tetap berada ditengah. Hal ini karena interaksi yang lemah antara BNNT *armchair* dan logam yang dienkapsulasi. Kontribusi kepadatan di dekat energi fermi dalam sistem hibrida berasal dari logam yang dienkapsulasi, yang menunjukkan bahwa BNNT *armchair* dapat digunakan sebagai pembungkus isolator ideal di sekitar konduktor logam (Dhungana, 2014).

Setelah dilakukan optimasi geometri menggunakan metode DFT/B3LYP dengan *basis set* 6-31G, didapatkan data panjang ikatan, diameter rongga BNNT, energi total, dan energi *band gap* sebelum

mengkapsulasi logam maupun sesudah mengkapsulasi logam Cr dan Zn. Pengukuran panjang ikatan diambil daribesarnya satu atom B berikatan dengan atom N. Hasil penelitian menunjukkan panjang ikatan dari struktur BNNT *armchair* sebelum mengkapsulasi logam dan struktur BNNT *armchair* sesudah mengkapsulasi logam Cr dan Zn tidak ada perubahan panjang ikatan yang signifikan. Hasil pengukuran panjang ikatan yang memiliki perbedaan tidak signifikan berkaitan dengan kestabilan struktur BNNT, meskipun struktur BNNT mengkapsulasi logam tetapi memiliki panjang ikatan yang tidak jauh berbeda dengan panjang ikatan struktur BNNT sebelum mengkapsulasi logam.

Optimasi geometri menghasilkan diameter rongga BNNT. Berdasarkan hasil penelitian diameter BNNT sebelum mengkapsulasi logam dan diameter sesudah mengkapsulasi logam tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Besar kecilnya diameter juga tidak mempengaruhi pada penurunan dari energi *band gap* dari BNNT *armchair*.

Hasil perhitungan energi total BNNT *armchair* sebelum mengkapsulasi logam maupun energi total BNNT *armchair* sesudah mengkapsulasi logam disajikan dalam Tabel. 1.

Tabel 1. Data hasil perhitungan energi total

Sampel	E total B3LYP/6-31G (Hartree)
BNNT _(4,4)	-1922,04878176
BNNT _(4,4) -Cr	-2965,27063534
BNNT _(4,4) -Zn	-3701,12584390
BNNT _(5,5)	-2402,70375419
BNNT _(5,5) -Cr	-3405,90344347
BNNT _(5,5) -Zn	-4181,80334477

Pengkapsulasian logam Cr maupun logam Zn mengalami penurunan energi total dari energi total sebelum dilakukan enkapsulasi logam. Hal ini terjadi karena *nanotube* mengalami tarik menarik dengan logam yang memiliki banyak atom terluar. Konfigurasi elektron dari Cr dan Zn, dimana untuk logam Cr yaitu [Ar] 4s¹ 3d⁵ dan logam Zn yaitu [Ar] 3d¹⁰ 4s². Sehingga dapat dikatakan struktur BNNT *armchair* yang mengkapsulasi logam Cr maupun logam Zn memiliki struktur yang lebih stabil daripada BNNT *armchair* tanpa enkapsulasi logam.

Adanya pengkapsulasian logam kedalam BNNT *armchair* menambah gaya ikat yang membentuk konformasi yang stabil. Kestabilan struktur BNNT *armchair* mengkapsulasi logam Cr maupun logam Zn karena adanya interaksi antara atom BN dengan atom logam Cr maupun Zn., dimana terbentuknya ikatan lemah antar molekul yang disebut dengan ikatan *Van Der Walls*.

Menurut Pamungkas (2012), pengkapsulasian logam yang dihitung dengan metode DFT akan terjadi interaksi antar elektron logam yang tidak berpasangan dengan molekul BNNT. Pada pengkapsulasian logam ini akan terjadi kerapatan elektron yang makin besar. Elektron logam yang tidak berpasangan akan berinteraksi dengan molekul BNNT, sehingga terjadi gaya london. Terjadinya gaya london menyebabkan energi yang dihitung menjadi menurun sehingga dapat menstabilkan struktural BNNT. Data perhitungan energi *band gap* disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Data hasil perhitungan energi band gap

Sampel	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <i>band gap</i> (eV)
BNNT _(4,4)	-0,25	-6,32	6,07
BNNT _(4,4) -Cr	-13,61	-15,90	2,29
BNNT _(4,4) -Zn	1,97	0,09	1,88
BNNT _(5,5)	-0,24	-6,34	6,10
BNNT _(5,5) -Cr	-0,56	-3,45	2,89
BNNT _(5,5) -Zn	1,45	-0,44	1,89

Berdasarkan Tabel 2 antara BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5) memiliki nilai *band gap* yang tidak jauh berbeda. Hal ini sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Baei *et al.* (2011) yang mendapati besarnya nilai *band gap* dari BNNT sebesar 6,31 eV. Atau dapat dikatakan nilai *band gap* dari BNNT sekitar ~6 eV. Berdasarkan Tabel 2, data yang dihasilkan dari perhitungan menggunakan GaussSum 3.0 di dapat besarnya nilai *band gap* pada BNNT_(4,4) yang mengkapsulasi logam menghasilkan energi *band gap* lebih rendah dari pada BNNT_(4,4) tanpa enkapsulasi logam. Penurunan energi *band gap* yang lebih besar terjadi pada BNNT_(4,4) yang mengkapsulasi logam Zn dari pada BNNT_(4,4) yang mengkapsulasi logam Cr.

Besarnya penurunan energi *band gap* BNNT yang diakibatkan bergantung dari logam yang digunakan untuk mengenkapsulasi, yaitu logam transisi yang mempunyai resistivitas listrik yang kecil dan konduktivitas yang baik (Wang, 2012). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh (Andriana, 2012), BNNT_(4,4) yang mengenkapsulasi logam Ga mengalami penurunan *band gap* menjadi 2,25 eV dan BNNT_(4,4) yang mengenkapsulasi logam As mengalami penurunan *band gap* menjadi 2,55 eV. Hal ini dipengaruhi adanya nilai resistivitas logam yang lebih rendah dari nilai resistivitas *nanotube* yang berkisar $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Nilai resistivitas dari logam Ga sebesar 270 n. $\Omega \cdot \text{m}$ dan nilai resistivitas logam As sebesar 333 n. $\Omega \cdot \text{m}$.

Nilai resistivitas dari logam Cr yaitu sebesar 125 n. $\Omega \cdot \text{m}$ dan nilai resistivitas dari logam Zn yaitu sebesar 59 n. $\Omega \cdot \text{m}$. Nilai resistivitas dari logam Zn lebih rendah dari nilai resistivitas logam Zn, sehingga penurunan *band gap* BNNT *armchair* yang mengenkapsulasi logam Zn lebih besar dari penurunan *band gap* BNNT *armchair* yang mengenkapsulasi logam Cr. Dari hasil penelitian menunjukkan pengenkapsulasian logam Cr maupun logam Zn terhadap BNNT *armchair* dapat menurunkan energi total dan *band gap* sehingga menjadi lebih stabil dan lebih semikonduktor. Sehingga diharapkan dapat dijadikan sebagai bahan pengganti untuk membangun sirkuit komputer yang tahan panas dan konsumsi daya yang semakin kecil.

Simpulan

Energi total optimasi geometri pada enkapsulasi logam Cr maupun Zn dalam struktur BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,5) lebih rendah dari energi total struktur BNNT *armchair* sebelum enkapsulasi logam, hal ini menandakan enkapsulasi logam Cr maupun logam Zn lebih dapat menstabilkan struktur BNNT *armchair* dari pada sebelum adanya enkapsulasi logam. Penurunan *band gap* terjadi karena nilai resistivitas logam lebih kecil daripada nilai resistivitas *nanotube*, sehingga pada saat BNNT *armchair* mengenkapsulasi logam Cr maupun logam Zn menyebabkan elektron lebih mudah untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi. Hal ini menyebabkan konduktivitas BNNT *armchair* meningkat, sehingga *band gap* yang dihasilkan semakin kecil

Daftar Pustaka

- Andriana., A.T. Prasetya., & Harjito. 2013. Analisis Pengaruh Enkapsulasi Logam Ga dan As terhadap Nilai Celah Pita Boron Nitride Nanotube_(4,4) menggunakan Metode *Density Functional Theory*. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 2(1): 18-23
- Baei, M.T., F. Kaveh., P. Torab., S.Z. Sayyad. 2011. Adsorption Properties of Oxygen on H-Capped (5,5) Borong Nitride Nanotube (BNNT) a Density Functional Theory. *Journal of Chemistry*, 8(2): 609-614
- Cohen, M.L. & A. Zettl. 2010. The Physics of Boron Nitride Nanotubes. *Physics Today*, 63(11)
- Dhungana, K.B., & R. Pati. 2014. *Boron Nitride Nanotube for Spintronic*. Departmen of Physics, Michigan Tecnology University, Houghton, MI 49931
- Fagan, S.B., R. Mota., R.J. Baierle., G. Paiva., A.J.R. da Silva., & A. Fazzio. 2001. Stability Investigation and Thermal Behavior of a Hypothetical Silicon Nanotube. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 539: 101-106
- Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., & Lieber, C.M. 2002. *Nano Letter*, 2: 101-104
- Pamungkas, E.B., A.T. Prasetya., & M. Alahudin. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Fe dan Cu pada BNNT terhadap Parameter NMR Menggunakan DFT. *Indonesian Journal Chemical of Science*, 2(1): 24-28
- Patel, N.V., Patel, S.J., Chaundhary, Y.M., Patel, A.M., Parajapati, V.J., & Sen, D.J. 2012. Correlation Between sp² Hybridization and Bloom Strenght of Carbon Nanotubes. *International Journal of Advance Pharmaceutical and Biological Sciences*, 2(1): 49-55
- Rachmachandran, K.I., G. Deepa., K. Namboori. 2008. *Computational Chemistry and Molecular Modeling-Principles and Application*. Berlin: Springer-Verlag
- Wang, J., C.H. Lee., dan Y. Bando. 2009. Multiwalled Boron Nitride Nanotubes: Growth, Properties, and Applications. *Journal Nanotube and Related Nanostructur*, 23-44
- Wang, Q., You, J.L., & Yoshio, B. 2012. Theoretical Study on the Encapsulation of Pd₃-based Transition Metal Cluster Inside Boron Nitride Nanotube. *Journal Nanotube and Related Nanostructur*, 19: 1143-1151